

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 544 738**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **83 067 14**

⑤① Int Cl<sup>3</sup> : C 10 L 1/02, 1/18 // C 07 C 43/303.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 21 avril 1983.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 43 du 26 octobre 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE.* —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : Jean-Claude Guibet, Patrick Gateau, Paul  
Degobert et Robert Stern.

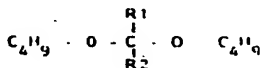
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ Nouveaux constituants de carburants pour moteurs automobile ou Diesel.

⑤⑦ L'invention concerne des nouveaux carburants ou com-  
bustibles de type automobile ou moteur Diesel.

Ces carburants ou combustibles sont à base d'acétals de  
formule :



où R1 et R2, ensemble ou séparément, représentent un atome  
d'hydrogène ou un radical hydrocarboné.

Ces acétals peuvent être utilisés seuls ou être utilisés en  
mélange avec soit au moins un alcool, soit une essence ou un  
gazole hydrocarbonés, soit en mélange avec à la fois au moins  
un alcool et une essence ou un gazole.

FR 2 544 738 - A1

D

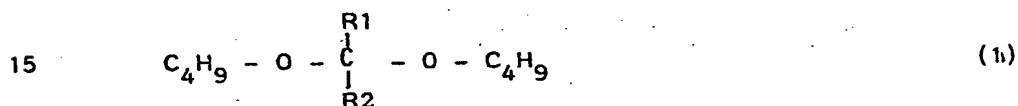
Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

BEST AVAILABLE COPY

Le butanol-1 et les mélanges butanol-acétone  
 issus par exemple de la fermentation acéto-  
 butylique, peuvent être mélangés en faibles quantités dans  
 une essence ou un gazole et permettent d'obtenir un carburant  
 5 de qualité satisfaisante. Ce type d'application est décrit dans  
 la demande de Brevet français d'addition n° 80/17147.

Cependant dans un carburant de type Diesel, le taux de  
 ces produits oxygénés doit nécessairement rester limité car leur  
 indice de cétane est faible et leurs caractéristiques physiques  
 10 (par exemple intervalle de distillation, viscosité, point éclair)  
 ne sont pas exactement adaptées au mode de combustion recher-  
 ché.

La présente invention concerne l'utilisation comme carburant  
 ou combustible d'au moins un acétal de forme générale :



où R1 et R2 ensemble ou séparément représentent un atome d'hy-  
 drogène ou un radical hydrocarboné de formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  où  
 n est un nombre entier au moins égal à 1 et au plus égal à  
 8. On citera les acétals préférés suivants :

20 le dibutoxyméthane (DBM), le dibutoxy éthane (DBE) et le dibuto-  
 xy 2,2 propane (DBP).

Les acétals sont préparés généralement à partir d'un alcool,  
 notamment le n-butanol. On pourra utiliser toute source adéquate  
 d'alcool et notamment de n-butanol, par exemple le n-butanol  
 25 produit par hydroformylation du propylène ; mais on prépare  
 avantageusement le n-butanol également à partir de réactifs  
 issus eux-mêmes de la biomasse.

Les acétals de formule générale (1) et en particulier le  
 DBM, DBE et DBP, possèdent ainsi des propriétés intéressantes

comme essences mais plus particulièrement comme combustibles de type Diesel.

En effet, leurs propriétés physiques, notamment leur température d'ébullition (180°C pour le DBM et 140°C pour le DBA) les rend plus compatibles avec le gazole. Leur indice de cétane est élevé, supérieur à celui du gazole traditionnel. Ils sont miscibles en toutes proportions dans le gazole et les alcools du type méthanol ou éthanol. Enfin ils peuvent exercer un rôle de cosolvant du méthanol, de l'éthanol anhydre ou hydraté.

Ils présentent encore un autre avantage, celui d'obtenir sur moteur une combustion avec une très faible émission de fumée visible et de particules solides.

Chaque acétal défini ci-dessus peut être utilisé pur à titre de combustible (essence ou gazole), et être utilisé en mélange (avec un autre acétal tel que défini ci-dessus) au titre de nouveau carburant ou combustible de type automobile ou moteur Diesel.

Chaque acétal (ou mélange d'acétal) peut également être utilisé en mélange avec une essence automobile ou un gazole : dans ce cas le mélange renferme avantageusement en volume 1% à 100% d'au moins un acétal et le complément à 100% en essence ou gazole (de préférence le mélange renferme 30 à 95% d'au moins un acétal).

Les acétals peuvent être utilisés, toujours à titre de combustible, en mélange avec au moins un alcool renfermant de 1 à 10 atomes de carbone et de préférence avec un alcool hydraté (teneur en eau dans l'alcool, en volume : 0,5% à 20%), et par exemple avec de l'éthanol hydraté sans nécessiter la distillation azéotropique de ce dernier. Le mélange acétal-alcool renferme avantageusement en volume 50% à 99% d'au moins un acétal et le complément à 100% en alcool (et de préférence 50 à 95% d'au moins un acétal). Comme alcool, on utilisera par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol et les butanols.

Les acétals peuvent être utilisés en mélange avec à la fois d'une part une essence ou un gazole conventionnel à base d'hydrocarbures et d'autre part au moins un alcool hydraté ou non, et par exemple un alcool renfermant 1 à 8 atomes de carbone par molécule, de préférence le méthanol, l'éthanol, le propanol, les butanols et par exemple le n-butanol.

Un tel mélange renferme avantageusement en volume.

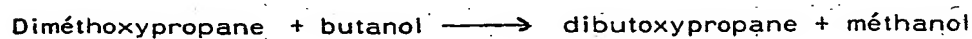
- 10 a) 5% à 80% d'au moins un acétal, (et de préférence 15% à 50%)  
 b) 10% à 80% d'au moins une essence ou un gazole conventionnel (et de préférence 15% à 75%)  
 et c) 1% à 40% d'au moins un alcool (et de préférence 3% à 30%).

15 La fabrication des acétals ou formals se pratique facilement par réaction en continu ou non d'un aldéhyde et d'un alcool, en l'occurrence le butanol, en présence d'un catalyseur acide soluble ou solide.

20 L'aldéhyde peut être monomère, polymérisé ou trimérisé comme par exemple le formol gazeux, le polyformaldéhyde ou le trioxanne. Dans le cas de l'acétaldéhyde, on a aussi diverses formes comme le paralaldéhyde ou le métaldéhyde.

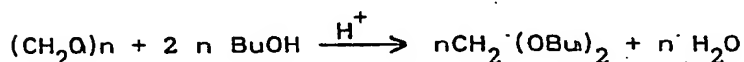
25 Une autre méthode de fabrication consiste à utiliser des coupes d'acétylène provenant par exemple de la coupe C2, C3 ou C4 et de les faire réagir sur le butanol.

30 Une autre méthode consiste à réaliser un échange entre un alcool et un cétal comme dans la réaction :



35 Lorsque le carburant envisagé (à base d'acétal) est destiné à être utilisé en mélange avec un alcool, on peut envisager de ne pas séparer l'eau de réaction ce qui permet de simplifier la fabrication d'acétal, par exemple en passant l'alcool et l'aldéhyde sur un échangeur cationique.

La fabrication des acétals exige un rapport <sup>/d'environ/</sup> molaire/2:1 d'alcool butylique par rapport à l'entité monomérique d'aldéhyde. Souvent un léger excès de 0,2 à 1,0-mole peut être favorable surtout lorsque l'eau de réaction doit être éliminée. On a en effet, 5 par exemple, la réaction suivante avec le formol :



L'eau peut être éliminée par entraînement azéotropique avec le butanol. Cet azéotrope est un hétéroazéotrope et le butanol peut être recyclé après avoir été condensé, la couche supérieure contenant 10 80% de butanol environ (en volume)

A titre d'exemple, la fabrication de dibutoxy propane (D.B.P) peut se faire par échange cationique du dimethoxy propane avec le butanol ou par réaction entre le propyne et le butanol ou l'acétate d'isopropenyl et le butanol.

#### 15 Exemple 1

##### Fabrication de dibutoxyméthane (D.B.M.)

Dans un grand ballon à 3 ouvertures agité fortement et muni d'un dispositif qui permet d'éliminer l'eau par azéotropie en recyclant le butanol, on injecte dans 3700 g de butanol, préalablement chauffé à 80°C, du polyformaldéhyde en poudre (700g) 20 dont la teneur en aldéhyde est de 96%. Le produit se dissout au fur et à mesure de l'injection. Après 1 heure, la solution est limpide. On ajoute alors le catalyseur (amberlyst 15, échangeur cationique connu), lentement sous couvert d'azote et l'on augmente la température jusqu'à reflux. La température du fond 25 du ballon est de 105°C. On distille l'azéotrope butanol - eau qui passe à 92°C et l'on élimine l'eau au fur et à mesure en recyclant le butanol. Lorsque la température s'élève c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus passage de l'azéotrope, on refroidit 30 à 20°C, on filtre le catalyseur et l'on distille, sous vide

faible pour ne pas entraîner le DBM. Le butanol passe à -50-60°C ; à partir de 65-68°C le DBM distille. On obtient 80% de rendement en produit dont la pureté est de 98,9%. Ces impuretés se composent de dibutyléther, de diisobutylformal et d'isobutyl butyl formal

- 5 L'analyse est pratiquée en chromatographie en phase gazeuse. Le butanol contient une partie de DBM que l'on peut récupérer.

### Exemple 2

Un gazole pur du commerce possède un indice de cétane égal à 52.

- 10 L'indice de cétane du dibutoxy-méthane (DBM) est égal à 67, donc supérieur à celui du gazole.

Un mélange, en volume, de 90% de gazole et de 10% de DBM a un indice de cétane de 52,5, donc légèrement meilleur que celui du gazole pur.

- 15 Un mélange en volume de 50% de gazole et 50% de DBM a un indice de cétane de 57.

On prépare divers mélanges de DBM et de méthanol anhydre : on obtient les indices de cétane suivants :

| % en volume : |       |            |                  |
|---------------|-------|------------|------------------|
| 20            | % DBM | % méthanol | Indice de cétane |
|               | 100   | 0          | 67               |
|               | 90    | 10         | 53               |
|               | 80    | 20         | 41               |

### Exemple 3

- 25 On rappelle que le méthanol est insoluble dans le gazole. Or, l'on obtient un carburant parfaitement homogène en réalisant le mélange suivant (% volume) :

gazole 25,6%  
méthanol 13,2%  
D B M 34,2%

On note bien le bon effet compatibilisant du méthanol. Ce mélange  
5 possède un indice de cétane de 53.

#### Exemple 4

De même, le DBM exerce un bon effet compatibilisant entre l'éthanol  
anhydre et le gazole, ainsi que le démontre le tableau suivant :

|    | % en volume   | Point de trouble |
|----|---|------------------|
| 10 | Gazole 80%<br>Ethanol anhydre 20%                   | 23,3°C           |
|    | Gazole 72%<br>Ethanol anhydre 18%<br>D.B.M. 10%     | 4,4°C            |
|    | Gazole 65%<br>Ethanol anhydre 16,5%<br>D.B.M. 18,5% | 2,8°C            |
| 15 | Gazole 60%<br>Ethanol anhydre 15%<br>D.B.M. 25%     | 2,2°C            |
|    | Gazole 55%<br>Ethanol anhydre 14%<br>D.B.M. 31%     | 1,7°C            |
|    | Gazole 50%<br>Ethanol anhydre 12,5%<br>D.B.M. 37,5% | 1,4°C            |

## Exemple 5

On effectue un cycle californien 13 modes sur moteur Diesel à Injection Directe \*

|  | Gazole pur | DBM pur | DBM 90% (volume)<br>Méthanol 10% |
|--|------------|---------|----------------------------------|
| 5 émission moyenne de fumée (indice Bosch) | 0,6        | 0,0     | 0,0                              |

## Exemple 6

10 Sur un moteur Diesel à injection directe fonctionnant à 2200 tr/min et délivrant une puissance de 21,05 kW, on effectue un passage de 3 m<sup>3</sup> de gaz d'échappement sur un papier filtre récepteur de particules

15 poids de particules cas de gazole seul : 222 mg  
recueillies cas de DBM seul : 20 mg

Indice Bosch ( gazole pur : 3,3  
( D B M : 0,1.

## Exemple 7

20 On étudie l'effet compatibilisant entre l'éthanol hydraté (à 95% d'éthanol en volume) et le gazole, exercé par le DBM. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

|    | % en volume  | Point de trouble  |
|----|--|---|
|    | Gazole : 80%<br>Ethanol hydraté : 20%                | Ici, le mélange n'est pas homogène quelle que soit la température |
| 25 | Gazole : 54%<br>Ethanol hydraté : 14%<br>D B M : 32% | Mélange homogène ; point de trouble 20,5°C                        |
| 30 | Gazole : 51%<br>Ethanol hydraté : 13%<br>D B M : 36% | 9,8°C   |
|    | Gazole : 48%<br>Ethanol hydraté : 12%<br>D B M : 40% | 1,3°C   |
| 35 | Gazole : 45%<br>Ethanol hydraté : 11%<br>D B M : 44% | 0,5°C   |

\* On fait 13 points de fonctionnement dont 5 points en régime de puissance maximum, 5 points en régime de couple maximum et 3 points en régime ralenti .



## Exemple 8

Utilisation d'un mélange binaire : éthanol hydraté et DBM :

On observe une miscibilité complète de l'éthanol à 95° dans le DBM.

- 5 Ainsi un mélange à 50% DMB et à  
50% Ethanol à 95°  
est homogène et présente un point de trouble de -3°C.

## Exemple 9

- 10 On ajoute 10% de dibutoxy-propane dans un gazole d'indice  
de cétane initial 50. L'indice de cétane obtenu est 51 (l'indice  
de cétane du dibutoxy-propane est égal à 60).

## Exemple 10

- 15 On étudie ici l'effet compatibilisant entre l'éthanol hydraté  
(95%) d'éthanol en volume) et le gazole, exercé par le DBP. On in-  
dique dans le tableau suivant les points de trouble observés pour  
divers mélanges :

| % en volume     |     | Point de trouble   |
|-----------------|-----|--|
| Gazole          | 80% | Mélange hétérogène même à<br>température supérieure à 25°C |
| Ethanol hydraté | 20% |  |
| Gazole          | 46% | Mélange homogène<br>Point de trouble à 18°C                |
| Ethanol hydraté | 12% |  |
| D.B.P.          | 42% | 6,5°C  |
| Gazole          | 42% |  |
| Ethanol hydraté | 11% | 1°C  |
| D.B.P.          | 47% |  |
| Gazole          | 40% | 1°C  |
| Ethanol hydraté | 10% |  |
| D.B.P.          | 50% |  |

**Exemple 11**

On a observé qu'on obtenait d'excellents carburants Diesel en mélangeant en quantités quelconques deux ou trois des acétals préférés de l'invention à savoir le DBE, le DBM et le DBP.

On a obtenu d'excellents carburants Diesel en mélangeant par exemple, en volumes, 50% de divers mélanges de DBE, DBM et DBP avec 50% d'un mélange lui-même constitué par exemple de 80% en volume de gazole et 20% d'éthanol ou de méthanol ou d'éthanol hydraté (95%)

# REVENDEICATIONS

1 - Nouveau carburant ou combustible de type automobile ou moteur Diesel à base d'au moins un acétal de formule générale



où R1 et R2 ensemble ou séparément, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné de formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  où n est un nombre entier au moins égal à 1 et au plus égal à 8.

2 - Carburant ou combustible selon la revendication 1 dans lequel l'acétal est choisi dans le groupe constitué par le dibutoxyméthane, le dibutoxyéthane et le dibutoxy 2,2 propane.

3 - Nouveau carburant ou combustible selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel au moins un acétal est utilisé en mélange avec une essence automobile ou un gazole (à base d'hydrocarbures), le dit mélange renfermant en volume 1% à 100% d'au moins un acétal et le complément à 100% en essence ou gazole.

4 - Carburant ou combustible selon la revendication 3 dans lequel le mélange renferme 30% à 95% d'au moins un acétal.

5 - Nouveau carburant ou combustible selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel au moins un acétal est utilisé en mélange avec au moins un alcool renfermant 1 à 10 atomes de carbone par molécule, le dit mélange renfermant en volume 50% à 99% d'au moins un acétal et 1% à 50% d'au moins un alcool.

6 - Carburant ou combustible selon la revendication 5 dans lequel on utilise un alcool hydraté, la teneur en eau dans l'alcool étant comprise entre 0,5 et 20% en volume.

7 - Carburant ou combustible selon l'une des revendications 5 ou 6 dans lequel l'alcool est choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol et les butanols.

8 - Carburant ou combustible selon la revendication 6 dans lequel on utilise de l'éthanol hydraté.

9 - Nouveau carburant ou combustible selon l'une des revendications 1 et 2 renfermant, en volume :

- (a) 5% à 80% d'au moins un acétal,
- (b) 10% à 80% d'une essence automobile ou d'un gazole (à base d'hydrocarbures),
- (c) 1% à 40% d'au moins un alcool renfermant 1 à 8 atomes de carbone par molécule.

10 - Carburant ou combustible selon la revendication 9 renfermant en volume :

- (a) 15% à 50% d'au moins un acétal
- (b) 15% à 75% d'une essence automobile ou d'un gazole hydrocarboné
- (c) 3% à 30% d'au moins un alcool.

11 - Carburant ou combustible selon l'une des revendications 9 et 10 dans lequel l'alcool est hydraté.

12 - Carburant ou combustible selon l'une des revendications 9 et 11 dans lequel l'alcool est choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol et les butanols.

13 - Carburant ou combustible selon la revendication 11 dans lequel on utilise de l'éthanol hydraté.

14 - Carburant ou combustible selon la revendication 10 dans lequel on utilise un mélange d'au moins un acétal, un gazole et le

2544738

12

méthanol.

15 - Carburant ou combustible selon la revendication 10 dans lequel on utilise un mélange d'au moins un acétal, de gazole et d'éthanol.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**